

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

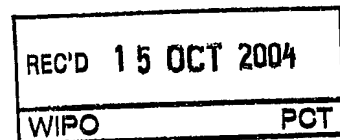
23. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 2月20日

出願番号
Application Number: 特願2004-044204
[ST. 10/C]: [JP2004-044204]



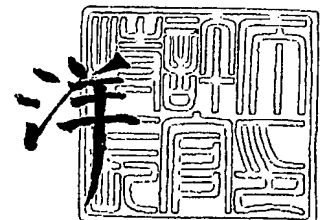
出願人
Applicant(s): 東陶機器株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3088328

【書類名】 特許願
【整理番号】 K1040031
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 樋渡 研一
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 村上 弘展
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 中村 朋之
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 塩野 光伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000010087
 【氏名又は名称】 東陶機器株式会社
 【代表者】 木瀬 照雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 017640
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料。

【請求項 2】

少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、セリウム含有酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料。

【請求項 3】

少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料。

【請求項 4】

前記混合導電性セラミックスにおける少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の含有量が、30～70重量%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料。

【請求項 5】

前記少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物は、 $(Ln_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)_3$ (但し、 $Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表される組成であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料。

【請求項 6】

前記少なくともジルコニアを含む酸化物は、スカンジウムを固溶させたジルコニア材料であることを特徴とする請求項 1、4、5 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料。

【請求項 7】

前記少なくともジルコニアを含む酸化物は、スカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア材料であることを特徴とする請求項 1、4、5 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料。

【請求項 8】

前記セリウム含有酸化物は、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ (但し、 J は Sm, Gd, Y のいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$)で表されることを特徴とする請求項 2、4、5 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料。

【請求項 9】

空気極と、電解質と、燃料極とを備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記空気極は請求項 1～8 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 10】

空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は請求項 1～8 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 11】

空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は空気極側に請求項 1～8 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる第一の層と、前記電解質側に少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する層からなる第二の層と、を備えてなることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 12】

空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は空気極側に請求項 1～8 のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる第一の層と、前記電解質側にセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有する層からなる第二の層と、を備えてなることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 13】

前記混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる電極反応層における厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 10～12 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 14】

前記第二の層における厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 11～13 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 15】

前記電解質は、スカンジウム、イットリアのいずれか 1 種以上を固溶させたジルコニアからなることを特徴とする請求項 9～14 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 16】

前記電解質は、前記空気極側にイットリアを固溶させたジルコニアからなる層と、前記燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の 2 層から構成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 17】

前記電解質は、前記空気極側と前記燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層と、前記スカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の間に設けられたイットリアを固溶させたジルコニアからなる層と、からなることを特徴とする請求項 15 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 18】

前記請求項 10 および 11 に記載の空気極は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$) で表されるランタンマンガナイトからなることを特徴とする請求項 10～17 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 19】

前記燃料極は、 NiO または Ni と、イットリアを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなることを特徴とする請求項 9～18 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 20】

前記燃料極と前記電解質の間には、 NiO または Ni と、スカンジウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられていることを特徴とする請求項 9～19 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】混合導電性セラミックス材料およびこれを備えた固体酸化物形燃料電池。

【技術分野】

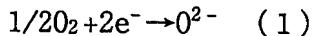
【0001】

本発明は、電極材料として好適な混合導電性セラミックス材料に関する。特に、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間の電極反応を促進させ、出力性能および耐久性能を向上させる電極反応層に関する発明である。

【背景技術】

【0002】

従来、空気極と電解質で生じる酸素ガスと電子が反応し、酸素イオンを生成させる(1)式の反応を効率良く行わせるために空気極と電解質の間に電子導電性を有するペロブスカイト型酸化物と高融点誘電体酸化物の混合材料を設けることが提案されている。ここで使用されるペロブスカイト型酸化物の代表として、SrやCaを固溶させたランタンマンガナイトがあり、その組成としては $(\text{La}, \text{Sr})_{1-\delta} \text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Ca})_{1-\delta} \text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})_{1-\delta} (\text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y}) \text{O}_3$ などが挙げられる。また、高融点誘電体酸化物の代表として $\text{Sm}_2 \text{O}_3$ や $\text{Gd}_2 \text{O}_3$ を固溶させたセリウム含有酸化物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、 $\text{Sm}_2 \text{O}_3$ や $\text{Gd}_2 \text{O}_3$ を固溶させたセリウム酸化物は焼結性が低いため、同材料の表面にガス透過性がない電解質を形成させる場合、 1500°C 程度での焼結が必要である。この際に $(\text{La}, \text{Sr})_{1-\delta} \text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Ca})_{1-\delta} \text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})_{1-\delta} (\text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y}) \text{O}_3$ の場合、ペロブスカイト構造内のマンガンが電解質に多量に拡散され、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。



【0003】

ここで示すガス透過性がない電解質とは、電解質の片面とその反対側面の間に圧力差を設け、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ (より好ましくは $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)であるものを指す。

【0004】

また、 $(\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x) \text{MnO}_3$ (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.4$)で表されるランタンマンガナイトにイットリアを固溶させたジルコニア(以下、YSZと示す。)を40~60重量部混合させた材料を固体酸化物形燃料電池の空気極に使用することで空気極と電解質の間の電極反応を向上させるだけでなく耐久性にも優れるとした提案がある。(例えば、特許文献2参照)。しかし、同組成のランタンマンガナイトの場合、ペロブスカイト構造内のマンガンの拡散を抑制する作用が無く、電解質と同材料を形成する際にマンガンが電解質へ多量に拡散され、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。

【特許文献1】特開2003-187811号公報(第1-12頁、第1-2図)

【特許文献2】特開平8-41674号公報(第1-5頁、第1-4図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明では、他電極の表面上に形成する際にペロブスカイト構造内のマンガンが他電極に拡散されるのを抑制する作用を有する混合導電性セラミックス材料を提供する。

【0006】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料を提供する。

【0007】

本発明によれば、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなるので電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0008】

この理由は、ニッケルがペロブスカイト構造に含まれることで他電極の表面上に形成する際にマンガンが他の電極に拡散されるのを抑制することができるためである。これにより、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、電解質へのマンガンの拡散が抑制され出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0009】

ここで示す電子導電性を有する酸化物と少なくともジルコニアを含む酸化物とが均一に混合された状態とは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0010】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、セリウム含有酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料を提供する。

【0011】

本発明によれば、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、セリウム含有酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなるので電極特性に優れた混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0012】

この理由は、ニッケルがペロブスカイト構造に含まれることで他電極の表面上に形成する際にマンガンが他の電極に拡散されるのを抑制することができるためである。これにより、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、電解質へのマンガンの拡散が抑制され出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0013】

ここで示す電子導電性を有する酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された状態とは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0014】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物（以下、ランタンガレート系酸化物と示す。）と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料を提供する。

【0015】

本発明によれば、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、ランタンガレート系酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなるので電極特性に優れた混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0016】

この理由は、ニッケルがペロブスカイト構造に含まれることで他電極の表面上に形成する際にマンガンが他の電極に拡散されるのを抑制することができるためである。これにより、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、電解質へのマンガンの拡散が抑制され出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0017】

ここで示す電子導電性を有する酸化物とランタンガレート系酸化物とが均一に混合された状態とは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0018】

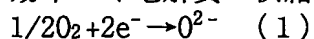
本発明の好ましい態様においては、混合導電性セラミックスにおける少なくともマンガンとニッケルを含むペロプスカイト型酸化物の含有量が重量比率で、30～70重量%である。

【0019】

本発明によれば、混合導電性セラミックスにおける少なくともマンガンとニッケルを含むペロプスカイト型酸化物の重量比率を30～70重量%としたことで電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0020】

この理由は、30重量%未満であると酸素イオン導電性に対して電子導電性が低下するため例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率良く進めることができないためで、一方、70重量%越えであると電子導電性に対して酸素イオン導電性が低下し(1)式の反応で生成した酸素イオンを効率よく電解質へ供給することができなくなるためである。



【0021】

本発明の好ましい態様においては、少なくともマンガンとニッケルを含むペロプスカイト型酸化物は、 $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ (但し、 $Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表される組成である。

【0022】

本発明によれば、少なくともマンガンとニッケルを含むペロプスカイト型酸化物は、 $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ (但し、 $Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表される組成からなるので、電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0023】

$0.02 \leq z \leq 0.10$ の範囲が好ましい理由は、この範囲が最も固溶の安定性が高く、ペロプスカイト構造内のマンガンが他電極に拡散されるのを抑制する作用が最も大きいためである。 $0.15 \leq x \leq 0.3$ が好ましいのは、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率よく行うことがなくなるためで、 $0.97 \leq y \leq 1$ が好ましいのは、 $y < 0.97$ ではペロプスカイト構造内のマンガン量が多くなり、ニッケルによるマンガン拡散抑制の効果が小さくなるためで、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し材料の安定性が低下するためである。

【0024】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む酸化物は、スカンジウムを固溶させたジルコニア (以下、SSZと示す。) 材料である。

【0025】

本発明によれば、混合導電性セラミックス材料における少なくともジルコニアを含む酸化物としてSSZ材料を用いることで電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0026】

この理由は、SSZ材料は酸素イオン導電性が高いので、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、SSZ材料自身がマンガンの拡散を抑制する作用を有するため、電解質へのマンガンの拡散抑制効果がさらに大きくなり、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0027】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む酸化物は、スカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア (以下、ScYSZと示す。) 材料である。

【0028】

本発明によれば、混合導電性セラミックス材料における少なくともジルコニアを含む酸化物としてScYSZ材料を用いることで電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0029】

この理由は、ScYSZ材料は酸素イオン導電性が高いので、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間に生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、スカンジウムを含んでいるのでマンガンの拡散を抑制する作用を有していることとSSZ材料より焼結性に優れているのでSSZ材料を用いる場合より低い温度で焼結させることができ、電解質へのマンガンの拡散抑制効果を大きくすることができるためである。

【0030】

本発明の好ましい態様においては、セリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X1 \leq 0.15$) である。

【0031】

本発明によれば、混合導電性セラミックス材料におけるセリウム含有酸化物として、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X1 \leq 0.15$) を用いることで電極特性に優れる混合導電性セラミックス材料を提供することができる。

【0032】

この理由は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X1 \leq 0.15$) は酸素イオン導電性が高いので、例えば、固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間に生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、セリウム含有酸化物はマンガンの拡散を抑制する作用を有しているので電解質へのマンガンの拡散抑制効果がさらに大きくなり、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0033】

本発明の好ましい態様においては、空気極と、電解質と、燃料極とを備えた固体酸化物形燃料電池であって、空気極は請求項1～8のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料からなり連通した開気孔を有している層である。

【0034】

本発明によれば、空気極として本発明の混合導電性セラミックス材料を用いるので耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0035】

この理由は、本発明の混合導電性セラミックス材料を空気極として使用することで電解質へのマンガンの拡散を抑制することができ、マンガンの拡散によって生じる電解質における燃料極側表面の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制することによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができ、耐久性を向上させることができるためである。連通した開気孔を有するとは、酸素ガスが層内を透過できるレベルの空孔が連続的につながっていることを指し、電子顕微鏡等によっても確認可能である。

【0036】

本発明の好ましい態様においては、空気極と、電解質と、燃料極とを備え、空気極と電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、電極反応層は請求項1～8のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料からなり連通した開気孔を有する層である。

【0037】

本発明によれば、電極反応層として本発明の混合導電性セラミックス材料を用いるので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0038】

この理由は、本発明の混合導電性セラミックス材料を電極反応層として使用することで空気極と電解質の間に生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、電解質への

マンガンの拡散が抑制されるので電解質の電子導電性を抑えることができるためである。

【0039】

本発明の好ましい態様においては、空気極と、電解質と、燃料極とを備え、空気極と電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、電極反応層は空気極側に請求項1～8のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる第一の層と、電解質側は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する層からなる第二の層と、を備えてなる。

【0040】

本発明によれば、電極反応層が本発明の混合導電性セラミックス材料からなる層と、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する層と、からなるので出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0041】

この理由は、本発明の混合導電性セラミックス材料を第一の層として使用することで空気極と電解質の間に生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、電解質側に少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなる層を設けることで空気極からのマンガンの拡散も抑制することができるためである。これによってマンガンの拡散によって生じる電解質における燃料極側表面の粒成長を抑制することができ、アンカー効果によって燃料極と強固に接着させることができるためである。

【0042】

本発明の好ましい態様においては、空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は空気極側に請求項1～8のいずれか一項に記載の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる第一の層と、前記電解質側にセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有する層からなる第二の層と、を備えてなる。

【0043】

本発明によれば、電極反応層が本発明の混合導電性セラミックス材料からなる層と、セリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有する層と、を備えてなるので出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0044】

この理由は、本発明の混合導電性セラミックス材料を第一の層として使用することで空気極と電解質の間に生じる(1)式の反応を効率よく行うことができることと、電解質側にセリウム含有酸化物からなる層を設けることで空気極からのマンガンの拡散も抑制することができるためである。これによってマンガンの拡散によって生じる電解質における燃料極側表面の粒成長を抑制することができ、アンカー効果によって燃料極と強固に接着させることができるためである。

【0045】

本発明の好ましい態様においては、本発明の混合導電性セラミックス材料で連通した開気孔を有する層からなる電極反応層における厚みが5～50 μm である。

【0046】

本発明によれば、本発明の混合導電性セラミックス材料からなる電極反応層における厚みを5～50 μm にすることで出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0047】

5 μm より小さいと(1)式の反応を行える反応場が少なくなるためで、一方、厚みが50 μm より大きいと酸素ガスの拡散抵抗が大きくなり(1)式の反応を効率良く行うことができないためである。

【0048】

本発明の好ましい態様においては、第二の層における厚みが5～50 μm である。

【0049】

本発明によれば、第二の層における厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ なので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0050】

この理由は、第二の層における厚みが $5\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、 $50\mu\text{m}$ より大きくなると主に第一の層で生じる(1)式の反応で生成した酸素イオンの拡散抵抗が大きくなり、電解質へ酸素イオンを効率良く供給することができなくなるためである。

【0051】

本発明の好ましい態様においては、電解質は、スカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアである。

【0052】

本発明によれば、電解質がスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなるので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0053】

この理由は、マンガンの拡散が抑制された状態で使用するスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアは酸素イオン導電性が高いためである。

【0054】

ここで示すスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SSZ、YSZおよびScYSZが該当する。また、スカンジウムとイットリウムの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジウムとイットリウムとセリウムが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0055】

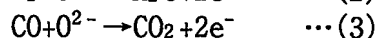
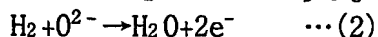
本発明の好ましい態様においては、電解質が、電極反応層側にYSZからなる層と、燃料極側にSSZからなる層の2層から構成されたものである。

【0056】

本発明によれば、電解質が、電極反応層側にYSZからなる層と、燃料極側にSSZからなる層の2層から構成されているので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0057】

この理由は、燃料極側にSSZからなる層を設けることで電解質と燃料極の間に生じる(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZからなる層は焼結性が低く燃料極側表面の粒成長を抑制させることができ燃料極との密着をアンカー効果によって強固にすることができるためである。



【0058】

本発明の好ましい態様においては、空気極側と燃料極側にSSZからなる層を設け、YSZからなる層が空気極側と燃料極側のSSZからなる層の間に設けられたものである。

【0059】

本発明によれば、電解質が、電極反応層側と燃料極側にSSZからなる層を設け、YSZからなる層が電極反応層側と燃料極側のSSZからなる層の間に設けられた構造なので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0060】

この理由は、SSZからなる層が電極反応層側と燃料極側に設けられているので(1)、(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、燃料極側にSSZからなる層を有するので燃料極側表面の粒成長を抑制させることができ燃料極との密着をアンカー効果によって強固にすることができるためである。

【0061】

本発明の好ましい態様においては、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極が $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq$

$y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトである。

【0062】

本発明によれば、空気極が $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトからなるので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0063】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し出力性能が低下する可能性があるため、 $y < 0.97$ では電極反応層および電解質へのマンガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。

【0064】

本発明の好ましい態様においては、燃料極が NiO または Ni とイットリアを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層 (以下、 NiO/YSZ または Ni/YSZ と示す。) である。

【0065】

本発明によれば、燃料極が NiO/YSZ または Ni/YSZ からなるので耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0066】

この理由は、アンカー効果によって電解質表面との密着性が高いことと、 YSZ が均一に混合されているので発電中に Ni の凝集を抑制することができるためである。

【0067】

本発明の好ましい態様においては、燃料極と電解質の間には、 NiO または Ni とスカンジウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層 (以下、 NiO/SSZ または Ni/SSZ と示す。) で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられている。

【0068】

本発明によれば、燃料極と電解質の間に NiO/SSZ または Ni/SSZ からなる燃料側電極反応層を設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0069】

この理由は、酸素イオン導電性が高い SSZ を含むので電解質と燃料極の間に生じる(2)、(3)式の反応を効率良く行うことができること、アンカー効果によって電解質表面との密着性を向上させることができること、 SSZ が均一に混合されているので発電中に Ni の凝集を抑制することができるためである。

【発明の効果】

【0070】

本発明における混合導電性セラミックス材料は、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された材料からなるので、他電極の表面上に形成する際にペロブスカイト構造内のマンガンが他電極に拡散されるのを抑制することができる。

【0071】

本発明における混合導電性セラミックス材料を固体酸化物形燃料電池の空気極または空気極と電解質の間に設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0072】

本発明における固体酸化物形燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質3の上にインターコネクター2と接触しないように燃料極4が構成されている。空気極支持体の内側にAirを流し、外側に燃料ガスを流すとAir中の酸素が空気極と電解質の界面で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが電解質を通過して燃料極に達する。そして、燃料ガスと酸素イオンが反応して

水および二酸化炭素になる。これらの反応は(2), (3)式で示される。燃料極4とインターコネクター2を接続することによって外部へ電気を取り出すことができる。



【0073】

図2は、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる空気極支持体1' (例えば、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y (\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)_3 \text{O}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層)と電解質3(例えば、ScYSZからなる層)と電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設けたタイプについて示した断面図である。空気極支持体1'は電池の強度を保持するとともに空気極としての機能を有する。また、空気極支持体1'自身が電子導電性と酸素イオン導電性を有するので電解質3の表面近傍で(1)式の反応が行われ電解質3に酸素イオンが供給される。そして酸素イオンが電解質3を通して燃料極側に移動し、燃料側電極反応層4aで(2), (3)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイト)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。

【0074】

本発明における少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる空気極としては、固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(1)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から混合導電性セラミックス材料における少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の割合は、30~70重量%が好ましく、また、酸素ガス透過性の観点から適当な細孔径および空隙率を有するものが好ましい。細孔径としては $0.5 \mu\text{m}$ 以上、空隙率としては5%以上が好ましい。さらに、電解質へのマンガンの拡散を抑制する効果が高い組成であることが耐久性能向上の観点からより好ましい。この観点から少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の組成としては、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_y (\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)_3 \text{O}_3$ (但し、 $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)であるとより好ましい。0.02 $\leq z \leq 0.10$ の範囲が好ましい理由は、この範囲が最も固溶の安定性が高く、ペロブスカイト構造内のマンガンが他電極に拡散されるのを抑制する作用が最も大きいためである。0.15 $\leq x \leq 0.3$ が好ましいのは、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し固体酸化物形燃料電池の空気極と電解質の間に設けた場合、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率よく行うことができなくなるためで、0.97 $\leq y \leq 1$ が好ましいのは、 $y < 0.97$ ではペロブスカイト構造内のマンガン量が多くなり、ニッケルによるマンガン拡散抑制の効果が小さくなるためで、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し材料そのものの安定性が低下するためである。

【0075】

本発明の少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物としては、少なくともジルコニアを含む酸化物、セリウム含有酸化物、ランタンガレート系酸化物が好ましい。さらに、(1)式の反応が効率よく行えるという観点から酸素イオン導電性が高いものが好ましく、この観点から少なくともジルコニアを含む酸化物としてはSSZ、ScYSZ、YSZがより好ましい。

【0076】

本発明における空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましい材料であるSSZにおけるスカンジウム酸化物の固溶量としては3~12mol%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムは高価

な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下含まれると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0077】

本発明における空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましい材料であるScYSZにおけるスカンジウムとイットリウムの合計固溶量としては3~12mol%の範囲である。この理由は、スカンジウムとイットリウムの合計固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電率が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶相が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムおよびイットリウムは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、ScYSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0078】

本発明における空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましい材料であるYSZにおけるイットリウムの固溶量としては3~12mol%の範囲である。この理由は、イットリウムの固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶相が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリウムは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。

【0079】

本発明における空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましい材料であるセリウム含有酸化物としては、一般式(CeO₂)_{1-2X1}(J₂O₃)_{X1} (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤X1≤0.15) で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0080】

一般式(CeO₂)_{1-2X1}(J₂O₃)_{X1} (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤X1≤0.15) で表されるセリウム含有酸化物は、焼結性が低くガス透過性が無い電解質を形成させるのに1500℃以上の焼結温度が必要とされ、高温焼結ゆえにマンガンを含むペロプスカイト型酸化物から電解質へのマンガンの拡散が多かったが、ニッケルを含有させることによって電解質へのマンガン拡散が抑制されるようになる。焼結温度の観点からYSZ, ScYSZもさらに混合させたものでも良い。

【0081】

本発明における空気極における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいランタンガレート系酸化物としては、一般式La_{1-a}DaGa_{1-b}E_bO₃ またはLa_{1-a}DaGa_{1-b-c}E_bL_cO₃ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるものが好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0082】

一般式La_{1-a}DaGa_{1-b}E_bO₃ またはLa_{1-a}DaGa_{1-b-c}E_bL_cO₃ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるランタンガレート系酸化物はペロプスカイト型酸化物であり、マンガンを含むペロプスカイト型酸化物と共焼結されると相互拡散が起こりマンガンが拡散されやすくなるが、ニッケルを含むことによってマンガンの拡散が抑制されるので問題ない。

【0083】

本発明における電解質は、固体酸化物形燃料電池の発電温度で空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において、酸素イオン導電性が高いこと、ガス透過性が無いこと、電子導電性が無いものであることが好ましい。さらに耐久性まで考慮すると電解質における燃料極側表

面のマンガンの含有量が4重量%以下であるとより好ましい。この観点から、電解質の材料としてはスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$) で表されるセリウム含有酸化物、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるランタンガレート系酸化物を挙げることができる。また、ガス透過性が無い電解質を容易に形成させ、出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を作製するために電解質の構造を空気極側および/または燃料極側に酸素イオン導電性が高い材料を設けた構成にしても良い。

【0084】

一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$) で表されるセリウム含有酸化物は焼結性が低くガス透過性が無い電解質を形成することが難しく、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるランタンガレート系酸化物はマンガンを含混させやすいことから、電解質としてはスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料で構成されることがより好ましい。

【0085】

ここで示すスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料とはSSZ, ScYSZ, YSZのいずれかが該当する。SSZにおけるスカンジウムの固溶量、ScYSZにおけるスカンジウムとイットリアの合計固溶量、YSZにおけるイットリアの固溶量としては3~12mol%程度が好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。また、酸素イオン導電性を向上させるために CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , E_2O_3 , Th_2O_3 , Pr_2O_3 , La_2O_3 および Bi_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が固溶され、該酸化物が合計5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0086】

また、スカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアを用いる場合、燃料極側の電解質表面の結晶粒径としては3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この理由は、3%径が $3\mu\text{m}$ 未満であると電解質の焼結性が低下しガス透過性が無い電解質を形成することが難しくなるため、97%径が $20\mu\text{m}$ より大きいとアンカー効果による燃料極との密着が小さくなり耐久性が低下するためである。

【0087】

ここで示す燃料極側の電解質表面の結晶粒径とは、以下のプランメトリック法で求められた粒径分布である。まず、SEMで電解質表面の写真を撮り、この写真上で面積(S)の概知の円を描き、円内の粒子数 n_c と円周にかかった粒子数 n_i から(4)式によって単位面積あたりの粒子数 N_g を求める。

$$N_g = (n_c + 1/2n_i) / (S/\text{m}^2) \quad \dots(4)$$

ここで示す m は写真の倍率である。 $1/N_g$ が1個の粒子の占める面積であるから、結晶粒径の粒径が円相当径の場合は、 $2/\sqrt{(\pi N_g)}$ 、正方形の場合は $1/\sqrt{N_g}$ で得られる。

【0088】

ここで示す結晶粒径における3%径とは、プランメトリック法で100個の結晶粒径を測定し、粒径の小さい順番から並べた際の3番目に相当する粒径を指し、97%径とは97番目に相当する粒径を指す。なお、焼結によって粒子同士が接合しているように見える場合でも粒界が観察されれば別個の粒子と見なして測定する。

【0089】

本発明におけるスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアの原料粉末としては、ガス透過性が無く、適正な結晶粒径を形成できるものであればよく特に限定はない。BET値が $0.5 \sim 20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ で、粒度分布として3%径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、97%径が $2\mu\text{m}$ 以下で、および平均粒子径が $0.3 \sim 1\mu\text{m}$ 程度に制御した原料粉末であるとより好ましい。

【0090】

ここで示すBET値とは、島津製作所製の流動式比表面積測定装置フローソープII2300形を用いて測定して得られた値である。また、粒度分布は島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られた値である。さらに、平均粒子径とは、島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られるメディアン径(50%径)の値である。

【0091】

本発明における電解質の作製法については特に限定はないが量産性に優れ、低コストであるという観点からスラリーコート法、スクリーン印刷法、シート接着法が好ましい。

【0092】

本発明における電解質原料の作製法についてはイットリアおよび/またはスカンジアの固溶を均一にできる方法であれば良く特に限定はない。共沈法が一般的である。

【0093】

本発明における燃料極は固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、燃料ガス透過性が高く、(2)、(3)式の反応を効率良く行えるものであることが好ましい。この観点からは好ましい材料としてはNiO/YSZ等を挙げることができる。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/YSZとなる。

【0094】

(2)、(3)式の反応を効率良く行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは電解質と燃料極の間に燃料側電極反応層を設けることが好ましい。

【0095】

本発明における燃料側電極反応層としては電子導電性と酸素イオン導電性の両方の特性に優れるNiO/SSZまたはNi/SSZが好ましい。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZとなる。また、NiO/SSZの比率は重量比で10/90～50/50が好ましい。この理由は、10/90未満では電子導電性が低すぎるためで、一方50/50より大きいと酸素イオン導電性が低すぎるためである。

【0096】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZのスカンジアの固溶量としては、3～12mol%が好ましい。この理由は、この範囲であれば酸素イオン導電性が高く(2)、(3)式の反応を促進させることができるためである。

【0097】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZにはさらにCeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Bi₂O₃等が5mol%以下固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると燃料ガス雰囲気下で酸素イオン導電性の向上だけでなく電子導電性の向上も期待できるためである。

【0098】

燃料ガス雰囲気下で、酸素イオン導電性が高く、電子導電性が高いという観点からNiOとSSZとセリウム含有酸化物が所定の重量比で均一に混合された層（以下、NiO/SSZ/セリウム含有酸化物と示す。）であってても良い。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZ/セリウム含有酸化物となる。

【0099】

ここで示すセリウム含有酸化物とは、セリウムが含まれた酸化物であれば良く特に限定はない。一般式(CeO₂)_{1-2x1}(J₂O₃)_{x1}（但し、J=Sm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤x1≤0.15）で表されるものが酸素イオン導電性が高く、好ましい。

【0100】

本発明における燃料極はIR損を低くするために電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点からNiO/YSZの比率は重量比で50/50～90/10が好ましい。この理由は、50/50未満では電子導電性が低いと、一方90/10より大きいとNi粒子の凝集によって耐久性が低下するためである。

【0101】

本発明における燃料極の組成については、NiO/YSZ以外の組成としてNiO/SSZ、NiOとカルシウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層(以下、NiO/CSZと示す)を挙げることができる。SSZよりYSZの方が安価であることからYSZの方が好ましいが、CSZはYSZよりさらに安価であることからコストの観点からはNiO/CSZが最も好ましい。なお、NiO/CSZにおいても固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下においてはNi/CSZとなる。

【0102】

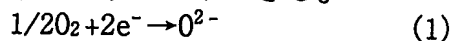
本発明における燃料極原料の合成法については、NiO/SSZおよびNiO/YSZなどの燃料極材料が均一に混合されていれば良く特に限定はない。共沈法、スプレードライ法などが挙げられる。すなわち、ここで示す均一に混合された状態とは共沈法、スプレードライ法で得られるレベルの均一混合性を指す。

【0103】

図3は、空気極支持体1(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイト)と電解質3(例えば、ScYSZからなる層)の間に少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる電極反応層5a(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層)そして電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設けたタイプについて示した断面図である。電極反応層5aは空気極からの酸素ガスと電子とから酸素イオンが生成する(1)式の反応を促進させるために設けられた層であり、この電極反応層5aで生成した酸素イオンが電解質3を通して燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4aで(2)、(3)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイト)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。

【0104】

図4は、空気極支持体1(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイト)と電解質3(例えば、ScYSZからなる層)の間に空気極支持体1側に少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる第一の層5a(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層)と、電解質3側に少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有する第二の層5b(例えば、SSZからなる層)と、からなる電極反応層5を設け、そして電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設けたタイプについて示した断面図である。電極反応層5は空気極からの酸素ガスと電子とから酸素イオンが生成する(1)式の反応を促進させることと電解質へマンガンの拡散を抑制するために設けられた層であり、この電極反応層5で生成した酸素イオンが電解質3を通して燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4aで(2)、(3)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイト)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。



【0105】

本発明における電極反応層は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下で安定で、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率良く行え、電解質へのマンガンの拡散が少ないものが好ましい。この観点から少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料が好ましい。この理由は、ニッケルを含むことでペロブスカイト構造中のマンガンの拡散を抑制することができるためである。(1)式の反応を効率良く行えるという観点から混合導電性セラミックス材料の少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物

における重量比率は、30～70重量%が好ましく、空隙率は3～40%、細孔径は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度有することが好ましい。マンガンの拡散抑制を考慮すると少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の組成としては、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$ (但し、 $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15\leq x\leq 0.3$ 、 $0.97\leq y\leq 1$ 、 $0.02\leq z\leq 0.10$)であるとより好ましい。さらに、空気極からのマンガンの拡散抑制も考慮すると、電解質側に少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有する第二の層を少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された層と電解質との間に設けることがより好ましい。

【0106】

本発明の少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物としては、少なくともジルコニアを含む酸化物、セリウム含有酸化物、ランタンガレート系酸化物が好ましい。(1)式の反応が効率よく行えるという観点から酸素イオン導電性が高いものが好ましく、この観点から少なくともジルコニアを含む酸化物としてはSSZ、ScYSZ、YSZがより好ましい。

【0107】

本発明における電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいSSZにおけるスカンジアの固含量としては3～12mol%の範囲である。固含量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下含まれると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0108】

本発明における電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいScYSZにおけるスカンジアとイットリアの合計固含量としては3～12mol%の範囲である。この理由は、スカンジアとイットリアの合計固含量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、ScYSZにはさらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0109】

本発明における電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいYSZにおけるイットリアの固含量としては3～12mol%の範囲である。この理由は、イットリアの固含量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリアは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。

【0110】

本発明における電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ (但し、 J は Sm 、 Gd 、 Y のいずれか一種、 $0.05\leq x_1\leq 0.15$)で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0111】

一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X1 \leq 0.15$) で表されるセリウム含有酸化物は、焼結性が低くガス透過性が無い電解質を形成させるのに1500℃以上の焼結温度が必要とされ、高温焼結ゆえにマンガンを含むペロプスカイト型酸化物から電解質へのマンガンの拡散が多かったがニッケルを含むことによって電解質へのマンガン拡散が抑制されるので好ましい。焼結温度を下げるためにYSZ, ScYSZをさらに混合させたものでも良い。

【0112】

本発明における電極反応層における酸素イオン導電性を有する酸化物として好ましいランタンガレート系酸化物としては、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるものが好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0113】

一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるランタンガレート系酸化物はペロプスカイト型酸化物であり、マンガンを含むペロプスカイト型酸化物と共焼結されると相互拡散が起こりマンガンが拡散されやすくなるが、ニッケルを含有させることによってマンガンの拡散を抑制することができる。

【0114】

本発明における第二の層は少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有するものが好ましい。少なくとも酸素イオン導電性を有することが好ましいのは、主に第一の層で起こると考えられる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質へ効率良く供給するため、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有することが好ましいのは、電解質に電子導電性が発現することを抑制できることと焼結性の向上によって生じる電解質の燃料極側表面の粒子が大きくなりすぎることによって生じる燃料極との密着性の低下を抑制することができるため、連通した開気孔を有するのが好ましいのはガス透過性が無いものであるとマンガンの拡散経路が短くなり、第一の層および空気極から拡散されるマンガンの拡散を抑制することが難しくなるためである。マンガンの拡散量を制御するポイントは第二の層における微構造であり、特に細孔径、空隙率、厚みの適正化が重要である。細孔径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、空隙率は3~40%が好ましく、厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0115】

本発明における第二の層としては上記理由から酸素イオン導電性が高くかつ焼結性が高くない、すなわち、ガス透過性が無いものを作製しにくい材料がより好ましい。この観点からSSZ, セリウム含有酸化物が代表として挙げられる。また、SSZより焼結性が高いが第一の層と電解質の密着性を向上させるという観点からScYSZでも良い。空気極から拡散されるマンガンを吸収する作用を有することが好ましいのは、マンガンが第二の層に入ることによって第二の層に電子導電性が発現し第一の層と同様に(1)式の反応を行うことができるようになるためである。この作用により従来よりさらに出力性能も向上させることができる。

【0116】

本発明における第二の層として好ましいSSZにおけるスカンジウムの固溶量としては3~12mol%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらに CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下固溶されていると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0117】

本発明における第二の層として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x1}$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x1 \leq 0.15$) で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。

【0118】

本発明における第二の層として好ましいScYSZにおけるスカンジウムとイットリアの合計固溶量としては3~12mol%である。この理由は、スカンジウムとイットリアの合計固溶量が3mol%未満であると材料の酸素イオン導電率が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電率が低下することと、スカンジウムおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。ScYSZにおけるスカンジウムとイットリアの合計量に対するスカンジウムの比率としては20mol%以上が好ましい。この理由はスカンジウムが少なすぎるとマンガンの拡散を抑制させる効果が小さくなるためである。また、ScYSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃ から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0119】

本発明の電極反応層を有するタイプの固体酸化物形燃料電池の空気極としては固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(1)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から本発明における空気極の組成としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$) で表されるランタンマンガンナイトが好ましい。この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するためで、 $y < 0.97$ では電極反応層および電解質へのマンガンの拡散量が多くなるためで、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。さらに、マンガンの拡散抑制等の理由からSrまたはCa以外に、Ce, Sm, Gd, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Cr, Ni等を固溶させたものであっても良い。

【0120】

本発明の電極反応層を有するタイプの固体酸化物形燃料電池の空気極としては、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、セリウム含有酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料および少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、ランタンガレート系酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなるものであっても良い。この場合、電極反応層と区別する方法としては混合導電性セラミックス材料に含まれるマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の重量比率、細孔径、および空隙率である。空気極は電極反応層に対して、混合導電性セラミックス材料に含まれるマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物の重量比率が大きく、細孔径が大きく、空隙率が電極反応層以上である。

【0121】

本発明におけるインターコネクターは、固体酸化物形燃料電池の発電温度の空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、ガス透過性がない、酸化還元雰囲気に対して安定であるものが好ましい。この観点からランタンクロマイトが最も好ましい。

【0122】

ランタンクロマイトは、難焼結性であるため固体酸化物形燃料電池の焼成温度(1500℃以下)でガス透過性の無いインターコネクターを作製することが難しい。焼結性を向上させるためにCa, Sr, Mgを固溶させて用いていることが好ましい。焼結性が最も高く、固体酸化物形燃料電池の電解質膜等の他の電極を焼結させる時の温度と同程度の温度で、ガス透過性がない膜を作製できるという点からCaを固溶させたものが最も好ましい。

【0123】

インターコネクターに用いられるCaを固溶させたランタンクロマイトにおけるCaの固溶量としては、10~40mol%程度が好ましい。この理由は、10mol%未満であると電子導電性

が低下するため、一方、40mol%越えであると材料の安定性が低下するためである。

【0124】

本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極とインターコネクターの間には $(La_{1-x}Ax)_y MnO_3$ (但し、 $A=Sr$ または Ca のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$) で表される組成からなり、ある程度緻密なプリコート層を設けるものであっても良い。このプリコート層を設けることで Ca を固溶させたランタンクロマイトの焼結助剤成分であるカルシウムクロメイト成分が空気極へ拡散するのを抑制することができるためである。

【0125】

ここで示すある程度緻密なプリコート層とは、プリコート層の片面とその反対側面の間に圧力差を設けた時、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 1.4 \times 10^{-7} m s^{-1} Pa^{-1}$ であるものを指す。

【0126】

本発明における固体酸化物形燃料電池の形状については特に限定はなく、平板型、円筒型いずれであっても良い。なお、平板型ではインターコネクターをセパレータと呼び、役割はインターコネクターと同様である。セパレータの場合は、フェライト系ステンレス等の耐熱金属であっても良い。

【0127】

本発明における固体酸化物形燃料電池はマイクロチューブのタイプ(外径10mm以下より好ましくは5mm以下)にも適応可能である。

【実施例】

【0128】

混合導電性セラミックス材料の電極特性評価について

(実施例1)

(1) 電解質の作製

(1-1) 電解質原料粉末の作製

電解質材料としては、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 で表されるSSZ材料とした。 ZrO_2 を100℃で加熱した3N以上の濃硝酸に溶解させ、蒸留水で希釈した後、硝酸塩水溶液を得た。 Sc_2O_3 についても同様の方法から硝酸塩水溶液を得た。各々の硝酸塩水溶液を前記組成になるように調合し、シュウ酸水溶液を加え、共沈させた。共沈して得られた液を200℃程度で乾燥し、500℃で熱分解、さらに800℃で熱処理をして原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5 \mu m$ であった。

(1-2) プレス体の作製

上記粉末にバインダーPVAをSSZ材料に対して10wt%加えて混練乾燥した後、円盤状の金型で一軸成形し、 $1000 kg/cm^2$ 加圧し成形した。

(1-3) プレス焼成体の作製

上記プレス体を1430℃で焼結させた。さらに焼結後に厚みが1mmになるように研削を行った。

(1-4) 気孔率測定

前記プレス焼成体をアルキメデス法によって気孔率を測定した。気孔率を測定した結果、0.8%であり、ガス透過性がない電解質であることを確認した。

【0129】

(2) 混合導電性セラミックス材料電極の作製

(2-1) 原料の作製

少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料の組成は、 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3$ と90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 で表されるSSZ(以下、 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 と示す。)とし、該重量比率を50/50とした。 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3$ は、 La 、 Sr 、 Mn および Ni の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物をさらに熱処理した。原料を粉碎した後、さらに1300℃で焼成して原料粉末を得た。90

mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃については、ZrO₂を100℃で加熱した3N以上の濃硝酸に溶解させ、蒸留水で希釈した後、硝酸塩水溶液を得た。Sc₂O₃についても同様の方法から硝酸塩水溶液を得た。各々の硝酸塩水溶液を前記組成になるように調合し、シュウ酸水溶液を加え、共沈させた。共沈して得られた液を200℃程度で乾燥し、500℃で熱分解、さらに1200℃で熱処理をして原料粉末を得た。さらに、各々の原料を混合し、1300℃で熱処理を行い、原料粉末を得た。粒子径を制御し原料粉末の平均粒子径を2μmとした。

【0130】

(2-2)ペーストの作製

前記(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50からなる原料粉末100重量部に対し、バインダーとしてECを10重量部、溶剤としてα-テルピネオールを90重量部加え、30分間混練することでペーストを作製した。

【0131】

(2-3)電極の作製

前記SSZの電解質の片面に、直径6mmの大きさになるよう前記ペーストをスクリーン印刷法で塗布し、1400℃で焼結させた。焼成後の電極の厚みは20μmであった。さらに、電極上とSSZプレス体の反対面に、直径6mmの大きさになるように白金電極をスクリーン印刷法で塗布し、1100℃で焼結させた。

【0132】

(3)過電圧測定

図5は過電圧測定に使用する電池の構造である。SSZ材料からなる電解質13の片面に電極11が形成され、電極11の表面に白金電極12と、反対面に白金からなる対極14が形成されている。また、電解質13の側面には白金からなる参照極15が形成され、さらに白金電極12には2本のリード線、対極および参照極には各々1本ずつリード線が取り付けられている。前記電池を大気雰囲気中で800℃まで昇温させた後、電流遮断法で過電圧の測定を行った。なお、電流遮断法とは電池に流れている電流を瞬間的に遮断し、その時の電圧変化から反応に伴う過電圧とオーム抵抗に伴う過電圧を定量する方法である。ここでは、0.2Acm⁻²での反応過電圧を算出した。一般的に反応過電圧が低く測定されるものほど、電極特性が優れる材料であると言われている。

【0133】

(実施例2)

電極として (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.99}Ni_{0.01})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0134】

(実施例3)

電極として (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.98}Ni_{0.02})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0135】

(実施例4)

電極として (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.92}Ni_{0.08})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0136】

(実施例5)

電極として (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.90}Ni_{0.10})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0137】

(実施例6)

電極として (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.87}Ni_{0.13})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0138】

(比較例1)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0139】

【表1】

	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$ における z 値	反応過電圧 (mV)
実施例 1	0.05	25
実施例 2	0.01	70
実施例 3	0.02	45
実施例 4	0.08	24
実施例 5	0.10	38
実施例 6	0.13	60
比較例 1	0	80

【0140】

表1に実施例1～6および比較例1における反応過電圧の結果を示す。比較例1との結果から明らかなようにNiが入ることによって反応過電圧が低下していることがわかる。これはNiが入ることによって電解質へのマンガンの拡散が抑制されたものと推測される。このことからNiを含むことによってマンガンの拡散が抑制され、良好な電極特性を有することを確認することができた。また、Ni量で比較すると0.02以上入ると反応過電圧が低下し、一方、0.10より多く加えると反応過電圧が大きくなる傾向が見られる。このことからよりNiが0.02～0.10の範囲がより好ましいことを確認することができた。

【0141】

$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_y(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50について
(実施例7)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.96}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0142】

(実施例8)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0143】

(実施例9)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.99}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0144】

(実施例10)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0145】

(実施例11)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1.01}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0146】

【表 2】

	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_y(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ における y 値	反応過電圧 (mV)
実施例 1	0.98	25
実施例 7	0.96	70
実施例 8	0.97	45
実施例 9	0.99	17
実施例 10	1.00	20
実施例 11	1.01	45

【0147】

表2に実施例1, 7~11における反応過電圧の結果を示す。y 値が0.97~1の範囲であると反応過電圧が小さいが、y 値が0.97未満および1.00を越えると急激に大きくなっているのがわかる。実施例7, 11においても比較例1よりは低い値であり問題ない。以上の結果から、y 値としてより好ましい範囲は $0.97 \leq y \leq 1.00$ であることを確認することができた。

【0148】

(重量比率の影響について)

(実施例12)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 20/80となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0149】

(実施例13)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 30/70となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0150】

(実施例14)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 40/60となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0151】

(実施例15)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 60/40となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0152】

(実施例16)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 70/30となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0153】

(実施例17)

電極として重量比が $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 = 80/20となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0154】

(比較例2)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ となるように調合し、1300℃で焼成後平均粒径 $2\mu\text{m}$ に制御したこと以外は実施例1と同様にした。

【0155】

(比較例3)

電極として90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 組成で表されるSSZ材料を用い、1200℃で焼成後平均粒径が $2\mu\text{m}$ に制御したこと以外は実施例1と同様にした。

【0156】

【表 3】

(La _{0.75} Sr _{0.25}) _{0.98} (Mn _{0.95} Ni _{0.05})O ₃ /90 mol% ZrO ₂ -10mol%Sc ₂ O ₃ における (La _{0.75} Sr _{0.25}) _y (Mn _{0.95} Ni _{0.05})O ₃ の重量比率/wt%		反応過電圧 (mV)
実施例 1	50	25
実施例 12	20	65
実施例 13	30	39
実施例 14	40	27
実施例 15	60	27
実施例 16	70	37
実施例 17	80	56
比較例 2	100	205
比較例 3	0	270

【0157】

表3に実施例1, 12~17および比較例2, 3における反応過電圧の結果を示す。重量比率が30~70重量%の範囲であると過電圧が小さくなる傾向が見られるのがわかる。重量比率が30未満および70重量%越えになると大きくなる傾向が見られるが実施例12, 17においても値としては問題ない。比較例2のように90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃を含まない場合および比較例3のように(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃を含まないと反応過電圧が極めて高くなることが確認された。

【0158】

La以外の希土類元素の影響について

(実施例18)

電極として (Y_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0159】

(実施例19)

電極として (Sm_{0.75}Sr_{0.25})_{0.98}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃ /90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0160】

【表 4】

	電極材料	反応過電圧 (mV)
実施例 1	(La _{0.75} Sr _{0.25}) _{0.98} (Mn _{0.95} Ni _{0.05})O ₃ /90 mol% ZrO ₂ -10mol%Sc ₂ O ₃ =50/50	25
実施例 18	(Y _{0.75} Sr _{0.25}) _{0.98} (Mn _{0.95} Ni _{0.05})O ₃ /90 mol% ZrO ₂ -10mol%Sc ₂ O ₃ =50/50	30
実施例 19	(Sm _{0.75} Sr _{0.25}) _{0.98} (Mn _{0.95} Ni _{0.05})O ₃ /90 mol% ZrO ₂ -10mol%Sc ₂ O ₃ =50/50	28

【0161】

表4に実施例1, 18, 19における反応過電圧の結果を示す。実施例1が幾分反応過電圧が大きくなっているがほとんど差がないことがわかる。以上の結果から少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物としては、(Ln_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O₃で表した場合、LnはSm, Yでも良いことが確認された。このことからLnはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれるいずれか1種または2種以上であっても同様の効果が得られることは容易に推定でき、好ましいことを確認することができた。

【0162】

(酸素イオン導電性を有する材料の影響について)

(実施例20)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 =50/50 となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0163】

(実施例21)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -5mol% Y_2O_3 -5mol% Sc_2O_3 =50/50となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0164】

(実施例22)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ と $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ で表されるセリウム含有酸化物(以下、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ と示す。)が重量比率で50/50となるように調合した。 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ は、Ce, Smの各々の硝酸溶液からシュウ酸を用いて共沈法により作製し、1200℃で熱処理した後 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ と粉末混合し、1300℃で焼成した。さらに本電極を1500℃で焼結させたこと以外は実施例1と同様にした。

【0165】

(実施例23)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ と90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 と $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ で表されるセリウム含有酸化物(以下、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ と示す。)が重量比率で50/25/25となるように調合した。 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ 、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 および $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ を各々共沈法により作製したものを粉末混合し、1300℃で焼成したこと以外は実施例1と同様にした。

【0166】

(実施例24)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ と $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ で表されるランタンガレート系酸化物(以下、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ と示す。)が重量比率で50/50になるように調合した。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ は、 La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 , MgO を前記組成になるように配合し、ボールミルで混合後、1200℃で熱処理した。その後、各々の粉末を混合して1300℃で焼成したこと以外は実施例1と同様にした。

【0167】

(比較例4)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 =50/50 (重量比) となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0168】

(比較例5)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ /90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Sc_2O_3 =50/50 (重量比) となるように調合したこと以外は実施例1と同様にした。

【0169】

(比較例6)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ =50/50となるように調合した。 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ は、Ce, Smの各々の硝酸溶液からシュウ酸を用いて共沈法により作製し、1200℃で熱処理した後 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ と粉末混合し、1300℃で焼成したこと以外は実施例22と同様にした。

【0170】

(比較例7)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ /90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ =50/25/25となるように調合した。 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ 、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 および $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ を各々共沈法により作製したものを粉末混合し、1300℃で

焼成したこと以外は実施例1と同様にした。

【0171】

(比較例8)

電極として $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3 = 50/50$ になるように調合した。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ は、 La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 , MgO を前記組成になるように配合し、ボールミルで混合後、1200℃で熱処理した。その後、各々の粉末を混合して1300℃で焼成したこと以外は実施例1と同様にした。

【0172】

【表5】

	電極組成	反応過電圧 (mV)
実施例 1	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 50/50$	25
実施例 20	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$	50
実施例 21	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 5mol% Sc_2O_3 - 5mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$	35
実施例 22	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$	25
実施例 23	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 10mol% Sc_2O_3 / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$	20
実施例 24	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3$ / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3 = 50/50$	40
比較例 4	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$	105
比較例 5	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 5mol% Sc_2O_3 - 5mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$	96
比較例 6	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1} = 50/50$	75
比較例 7	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / 90 mol% ZrO_2 - 10mol% Sc_2O_3 / $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1} = 50/25/25$	79
比較例 8	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.98}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3 = 50/50$	150

【0173】

表5に実施例1, 20~24および比較例4~8における反応過電圧の結果を示す。酸素イオン導電性を有する材料としてYSZ、ScYSZ、セリウム含有酸化物、SSZとセリウム酸化物の混合材料およびランタンガレート系酸化物を用いたが、いずれも少なくともマンガンとニッケルを含むペロプスカイト型酸化物との混合では低い反応過電圧を示しているのに対して、ニッケルを含まないと比較例4~8に示すように反応過電圧が大きくなっており、マンガンを含むペロプスカイト型酸化物にニッケルを入れることで電極特性が著しく向上することが確認された。いずれも電解質へのマンガンの拡散が抑制されたことによって電極特性が向上したものと推察される。

【0174】

(固体酸化物形燃料電池の作製)

図1に示す円筒型固体酸化物形燃料電池を用いた。すなわち、円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質膜の上にインターコネクターと接触しないように燃料極4から構成されたもので、図3および4に示すように空気極と電解質の間には電極反応層5が設けられ、燃料極と電解質の間には燃料側電極反応層4aを設けたタイプのものを用いた。

【0175】

(実施例25)

(1) 空気極支持体の作製

空気極の組成は、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 組成で表されるSrを固溶させたランタンマンガナイトで、共沈法で作製後熱処理して空気極原料粉末を得た。平均粒子径は、 $30\mu\text{m}$ であった。押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。さらに、 1500°C で焼成を行い、空気極支持体とした。空気極支持体の細孔径は $14\mu\text{m}$ 、空隙率は45%、肉厚は1.5mmであった。

【0176】

(2) 電極反応層の作製

電極反応層としては、少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3 / 90\text{mol}\%\text{ZrO}_2\text{-}10\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3=50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, ZrおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。該第一の層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体(外径15mm、肉厚1.5mm、有効長400mm)表面上にスラリーコート法で成膜した後に 1400°C で焼結させた。第一の層の細孔径は $5\mu\text{m}$ 、空隙率は28%、厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

【0177】

(3) 電解質のスラリー作製:

電解質の材料はYSZとし、該組成は、 $90\text{mol}\%\text{ZrO}_2\text{-}10\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は140mPasであった。

【0178】

(4) 電解質の作製

調整したスラリーを電極反応層の表面上に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた電解質の厚さは、 $30\mu\text{m}$ であった。なお、後工程でインターコネクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。

【0179】

(5) 燃料側電極反応層のスラリー作製

燃料側電極反応層は、燃料側電極反応層の材料としてはNiO/SSZとし、該組成は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ であり、Ni, ZrおよびSc各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御して原料を得た。電極反応層の重量比率は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}=20/80$ と、50/50の2種類を作製し、平均粒子径はいずれも $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)10重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は70mPasであった。

【0180】

(6) 燃料側電極反応層の作製

面積が 150cm^2 になるように電池へマスキングをし、スラリーコート法により電解質上へ組成、重量比が $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}=20/80$ (平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)、50/50(平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)のものを順に成膜した。膜厚(焼結後)は $10\mu\text{m}$ とした。

【0181】

(7) 燃料極のスラリー作製:

燃料極の材料はNiO/YSZとし、該組成は、NiO/(ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}とし、Ni, ZrおよびY各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。組成およびその重量比率はNiO/(ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}=70/30とし、平均粒径が2 μmであった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)20重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は250mPasであった。

【0182】

(8) 燃料極の作製

燃料側電極反応層上に燃料極をスラリーコート法により成膜した。膜厚(焼結後)は90 μmとした。さらに、燃料側電極反応層と燃料極を1400℃で共焼結させた。

【0183】

(9) インターコネクターの作製:

インターコネクターの組成をLa_{0.70}Ca_{0.30}CrO₃、で表されるCaを固溶させたランタンクロマイトとし、噴霧熱分解法で粉末を作製後、熱処理を施して得た。得られた粉末の平均粒子径は1 μmであった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。スラリーコート法によりインターコネクターを成膜し、1400℃で焼結させた。焼結後の厚みは40 μmであった。

【0184】

(比較例9)

電極反応層における第一の層としては、組成、重量比がLa_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃/90 mol% ZrO₂-10 mol% Y₂O₃=50/50であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は5 μmであった。該電極反応層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体表面上にスラリーコート法で成膜した後1400℃で焼結させた。厚さは30 μmであったこと以外は実施例25と同様とした。

【0185】

(10) ガス漏れ試験

発電試験前に空気極支持体内部に窒素ガスを流し、空気極内部から0.1MPaの圧力を加え、電解質を透過するガス透過量を測定した。これにより電解質がガス透過性が無い膜であるかを評価した。

【0186】

(11) 発電試験

上記方法で作製した電池(燃料極有効面積:150cm²)に対して発電試験を行った。このときの運転条件は以下のとおりであった。

燃料: (H₂+11% H₂O): N₂ = 1:2

酸化剤: Air

発電温度: 800℃

電流密度: 0.3Acm⁻²

【0187】

(12) 耐久試験

前記発電試験と同一条件下で1000時間保持した。その後、電流密度を0Acm⁻²に下げた状態で室温まで温度を下げた後、再度800℃まで昇温し同様の条件で500時間保持した。再度

電流密度を 0Acm^{-2} に下げた状態で室温まで温度を下げた後、 800°C まで昇温し同様の条件で500時間保持した。このようにヒートサイクルを2回含む合計2000時間の耐久試験を実施した。

【0188】

(13) 電解質表面の組成分析

発電試験用電池と同様の条件で作製した電池を用いて電解質の燃料極側表面のマンガンの含有量について調べた。なお、マンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPM A-8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: $\text{Mn K}\alpha$ 線 (2.103 \AA)

【0189】

【表6】

	ガス透過量 ($\times 10^{10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 25	6.5	2.9	0.57
比較例 9	6.5	5.5	0.48

【0190】

【表7】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 25	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54
比較例 9	0.48	0.48	0.48	0.475	0.38

【0191】

表6、表7に実施例25および比較例9におけるガス透過量、電解質の燃料極側表面のMn含有量、発電結果および耐久結果を示す。なお、表7には40000時間後の推定電位を示すがこれは定置型の燃料電池として求められる寿命が40000時間であるためである。一般的に40000時間での電位低下率が10%以下であれば問題ないとされている。実施例25の方が90mV程度電位が高く、耐久性においても優れていることがわかる。実施例25と比較例9の違いは電解質の燃料極側表面のMn含有量であることから、実施例25に示すようにニッケルを含むことで電解質へのマンガンの拡散を抑制することができ、この結果出力性能および耐久性能が向上したと推測された。

【0192】

(電極反応層における厚みについて)

(実施例26)

電極反応層の組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3 / 90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であり、厚みが $3\mu\text{m}$ であること以外は実施例25と同様にした。

【0193】

(実施例27)

電極反応層の組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3 / 90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であり、厚みが $5\mu\text{m}$ であること以外は実施例25と同様にした。

【0194】

(実施例28)

電極反応層の組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_3 / 90\text{ mol}\%$

ol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であり、厚みが20 μ mであること以外は実施例25と同様にした。

【0195】

(実施例29)

電極反応層の組成およびその重量比率としては、(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃/90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であり、厚みが50 μ mであること以外は実施例25と同様にした。

【0196】

(実施例30)

電極反応層の組成およびその重量比率としては、(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃/90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であり、厚みが55 μ mであること以外は実施例25と同様にした。

【0197】

【表8】

	電極反応層厚み (μ m)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}$ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 25	30	6.5	2.9	0.57
実施例 26	3	17.0	3.9	0.52
実施例 27	5	12.5	3.6	0.55
実施例 28	20	7.7	3.1	0.57
実施例 29	50	4.4	2.8	0.56
実施例 30	55	3.8	2.8	0.53

【0198】

【表9】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 25	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54
実施例 26	0.52	0.52	0.52	0.52	0.49
実施例 27	0.55	0.55	0.55	0.55	0.52
実施例 28	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54
実施例 29	0.56	0.56	0.56	0.56	0.53
実施例 30	0.53	0.53	0.53	0.53	0.50

【0199】

表8,9に電極反応層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例25,27~29の範囲である厚みが5~50 μ mであると高い電位を呈し、かつ40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満であり好ましい。厚みが3 μ m,55 μ mの場合においては実施例25,27~29の範囲の電位より低い値を呈しているが、初期および40000時間後においても比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、電極反応層における厚みとしては5~50 μ mの範囲であるとより好ましいことを確認することができた。

【0200】

(第二の層の効果について)

(実施例31)

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は2 μ mであった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー

一粘度は100mPasであった。前記スラリーを、前記 $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3/90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Y_2O_3=50/50$ からなる電極反応層の表面上にスラリーコート法で成膜した後に1400℃で焼結させた。第二の層の細孔径は $1.5\mu\text{m}$ 、空隙率は14%、厚さは $10\mu\text{m}$ であったこと以外は実施例25と同様にした。

【0201】

(実施例32)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、 $90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Sc_2O_3$ として、厚みを $3\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例31と同様とした。

【0202】

(実施例33)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Sc_2O_3$ として、厚みを $5\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例31と同様とした。

【0203】

(実施例34)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Sc_2O_3$ として、厚みを $30\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例31と同様とした。

【0204】

(実施例35)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Sc_2O_3$ として、厚みを $50\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例31と同様とした。

【0205】

(実施例36)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\%ZrO_2-10\text{ mol}\%Sc_2O_3$ として、厚みを $55\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例31と同様とした。

【0206】

【表10】

	第二の層厚み (μm)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 25	0	6.5	2.9	0.57
実施例 31	10	1.3	1.9	0.64
実施例 32	3	0.8	2.8	0.58
実施例 33	5	1.0	2.5	0.61
実施例 34	30	2.8	0.9	0.65
実施例 35	50	10.0	0.3	0.61
実施例 36	55	17.5	0.2	0.57

【0207】

【表11】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 25	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54
実施例 31	0.64	0.64	0.64	0.64	0.61
実施例 32	0.58	0.58	0.58	0.58	0.55
実施例 33	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
実施例 34	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 35	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
実施例 36	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54

【0208】

表10, 11に第二の層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。第二の層を設けた方が電位が高くなる傾向にあることがわかる。特に第二の層の厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲では電位が高く耐久性も優れている。以上に示すように出力性能および耐久性の面から、第二

の層を設けた方が良く、該厚みとして5~50 μ mの範囲であるとより好ましいことが確認することができた。

【0209】

(電解質の構成について)

(実施例37)

電解質の材料としてはScYSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃とした。Zr, Y, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 μ mであったこと以外は実施例25と同様とした。

【0210】

(実施例38)

電解質の材料としてはSSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 μ mであったこと以外は実施例25と同様とした。

【0211】

(実施例39)

電解質の材料としてはSSZとYSZを用いた。SSZの組成を90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とし、YSZの組成を90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃とした。電極反応層の表面上にYSZをスラリーコート法で成膜した後、YSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜し、1400℃で焼結させた。各々の層の厚みを15 μ mとしたこと以外は実施例25と同様とした。

【0212】

(実施例40)

電解質の材料としてはSSZとYSZを用いた。SSZの組成を90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とし、YSZの組成を90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃とした。電極反応層の表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜し、さらにYSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。各々の層を1400℃で共焼結させた。各々の層の厚みを10 μ mとしたこと以外は実施例25と同様とした。

【0213】

【表12】

	ガス透過量 ($\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt.%)	初期電位 (V)
実施例 25	6.5	2.9	0.57
実施例 37	5.7	2.7	0.60
実施例 38	11.3	2.1	0.61
実施例 39	6.5	2.1	0.61
実施例 40	6.8	2.0	0.62

【0214】

【表13】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 25	0.57	0.57	0.57	0.57	0.54
実施例 37	0.60	0.60	0.60	0.60	0.57
実施例 38	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
実施例 39	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
実施例 40	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59

【0215】

表12, 13には実施例25, 37~40に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例37, 3

8は電解質材料をScYSZ, SSZに変えたものだが、電解質材料をこれらの材料に変えることによって初期電位が向上することがわかる。また、マンガンの含有量においてもスカンジウムが多いほど少なくなる傾向が見られた。実施例39, 40のような構成にするとさらに初期電位が向上することが確認され、YSZを含んでいるにも関わらずマンガンの含有量も少なくなる傾向が見られた。以上により出力性能の面から、実施例39, 40の構成とすることがより好ましいことを確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0216】

【図1】円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。

【図2】本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

【図3】本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極、電極反応層、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

【図4】本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極、電極反応層、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

【図5】電極特性評価に使用した電池の構造を示す図である。

【符号の説明】

【0217】

1：空気極支持体

2：インターコネクター

3：電解質

4：燃料極

5：電極反応層

5a：少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる電極反応層（第一の層）

5b：第二の層

4a：燃料側電極反応層

1'：少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、酸素イオン導電性を有する酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料からなる空気極支持体

11：試験用の電極

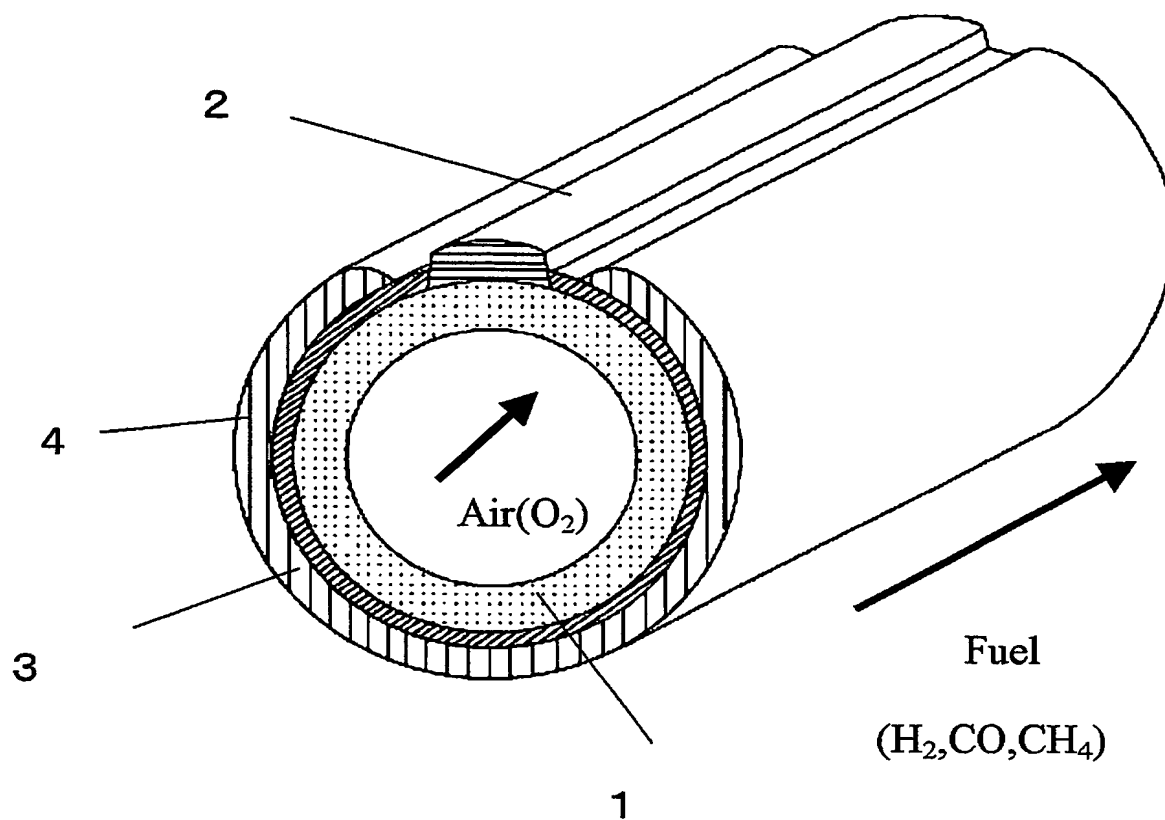
12：白金電極

13：SSZ材料からなる電解質

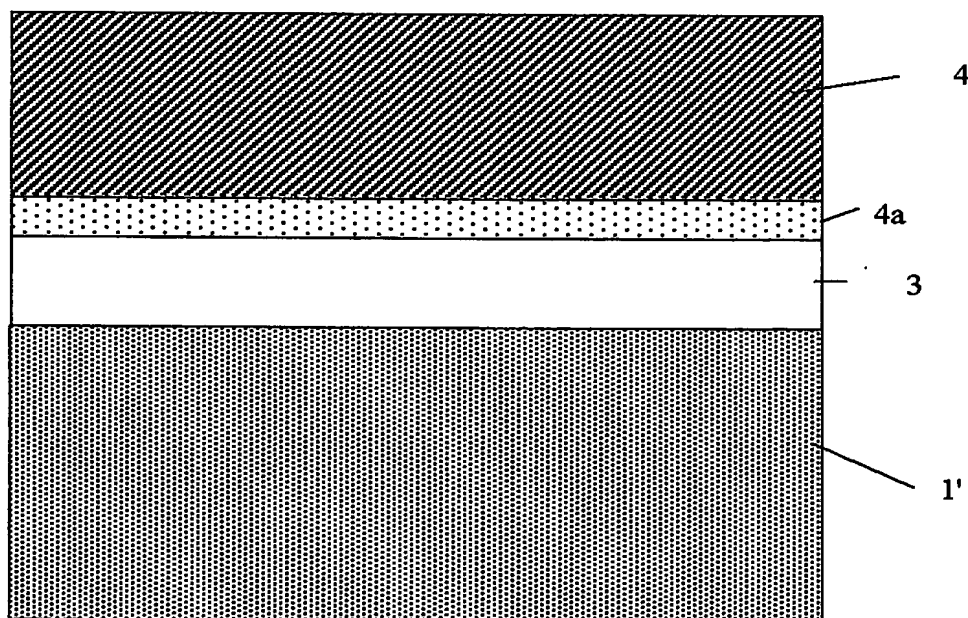
14：白金からなる対極

15：白金からなる参照極

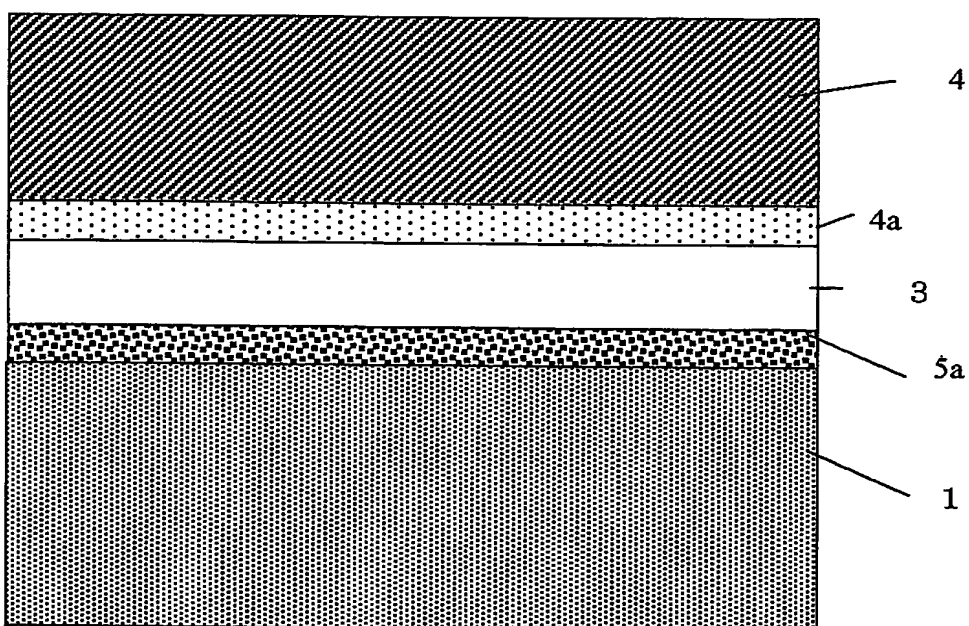
【書類名】 図面
【図 1】



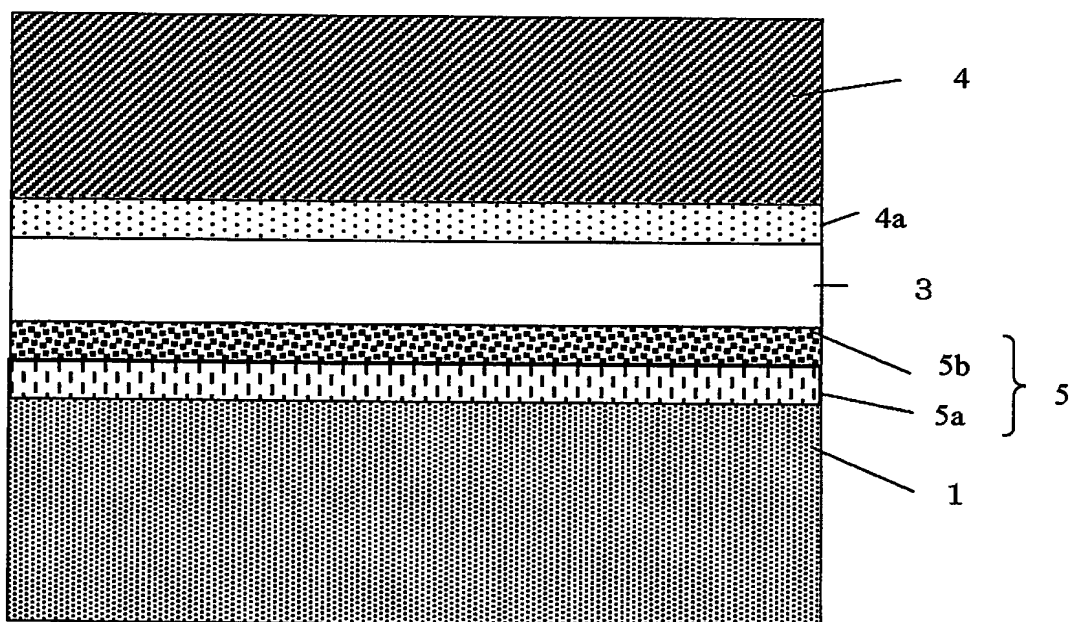
【図 2】



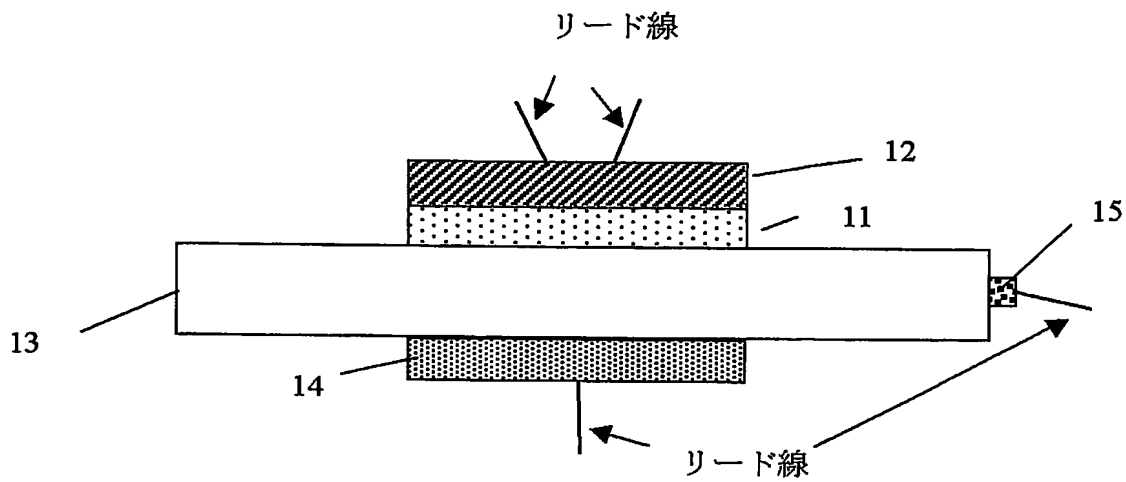
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 他電極の表面上に形成する際にペロブスカイト構造内のマンガンが他電極に拡散されるのを抑制する作用を有する混合導電性セラミックス材料、またこの混合導電性セラミックス材料を用いた固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 少なくともマンガンとニッケルを含むペロブスカイト型酸化物と、少なくともジルコニアを含む酸化物と、が均一に混合された混合導電性セラミックス材料。また、空気極と、電解質と、燃料極とを備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記空気極は前記混合導電性セラミックス材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 4 2 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 1 0 0 8 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

新規登録

住 所
氏 名

福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号
東陶機器株式会社